Family list
1 family member for:
JP2001093871
Derived from 1 application.

PLASMA ARC CUTTING APPARATUS, MANUFACTURING PROCESS AND DEVICE
Publication info: JP2001093871 A - 2001-04-06

Data supplied from the $\emph{esp@cenet}$ database - Worldwide

DIALOG(R) File 347: JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06866368 **Image available**

PLASMA ARC CUTTING APPARATUS, MANUFACTURING PROCESS AND DEVICE

PUB. NO.:

2001-093871 [JP 2001093871 A]

PUBLISHED:

April 06, 2001 (20010406)

INVENTOR(s): OMI TADAHIRO

SHINOHARA HISAKUNI

APPLICANT(s): OMI TADAHIRO

APPL. NO.:

11-309808 [JP 99309808]

FILED:

September 24, 1999 (19990924)

INTL CLASS:

H01L-021/304; B23K-010/00; H01L-021/205; H01L-021/3065;

H05H-001/30

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problems that more than half of currently employed semiconductor processes are performed by decompressed devices, that a cleaning apparatus and aligner can be used only under atmospheric pressure, and that the interface between the devices operated under atmospheric pressure and those operated under reduced pressure cannot be constituted smoothly which becomes a bottleneck for efficient processes.

SOLUTION: Plasma containing high-density radicals is formed linearly by using microwaves and damage-free and high-speed film formation, etching and so forth are performed so as to realize continuous machining of wafers or the like. Load locking becomes unnecessary by operating devices under substantially atmospheric pressure and isolating process spaces or the like by a gas flow. Since processes such as film formation, CVD, etching, planarization, cleaning and so forth can be conducted directly by only switching the gas, majority of processes can be performed under atmospheric pressure, thus enabling efficient processes.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

English Translation of Japanese Laid-Open Patent No. 2001-93871

- (19) Japanese Patent Office (JP)
- (12) Laid-Open Disclosure Public Patent Bulletin
- (11) Patent Application Laid-Open Disclosure No.: 2001-93871
- 5 (43) Publication Date: April. 6. 2001

(51)

| Int.Cl. ⁷ | Domestic | FI | | Theme code |
|----------------------|---------------|-------------|------|-------------|
| | classificatio | | | (reference) |
| | n symbol | | | |
| H01L 21/304 | 645 | H01L 21/304 | 645C | 4E001 |
| B23K 10/00 | 504 | B23K 10/00 | 504 | 5F004 |
| H01L 21/205 | | H01L 21/205 | | 5F045 |
| 21/3065 | | H05H 1/30 | | |
| H05H 1/30 | | H01L 21/302 | В | |

Request for Examination: Not made

- 10 Number of Claims: 33 in writing (13 Pages in Total)
 - (21) Patent Application No.: Hei 11-309808
 - (22) Patent Application Date: September 24, 1999
- 15 (71) Applicant: 000205041

Tadahiro OHMI

2-1-17-301, Komeyahukuro, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi

(72) Inventor: Tadahiro OHMI

2-1-17-301, Komeyahukuro, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi

(72) Inventor: Toshikuni SHINOHARA

c/o Department of Electronic engineering, Graduate School of

5 Engineering, Tohoku University

05, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi

(54) [Title of the Invention]

PLASMA-PROCESSING DEVICE, MANUFACTURING STEPS AND 10 THE DEVICE

(57) [Abstract]

15

20

[Problem to be solved] More than half of currently employed semiconductor processes are performed by a decompressor, and a cleaning apparatus and a photolithography apparatus can be used only under atmospheric pressure. The interface between the devices operated under atmospheric pressure and those operated under reduced pressure cannot be constituted smoothly, which becomes a bottleneck for efficient processes.

[Solution] Plasma containing high-density radicals is formed linearly by using a microwave, and damage-free and high-speed film formation, etching and the like are performed so as to realize a continuous process of a wafer or the like. Load locking becomes unnecessary by operating devices under substantially atmospheric pressure and isolating process spaces or the like by a gas flow. And since a process such as direct film formation, CVD, etching, planarization, cleaning or the like can be performed directly by only switching a gas, majority

of processes can be performed under atmospheric pressure, and efficient processes become possible.

[Scope of Claim]

[Claim1] A plasma-processing device, wherein liner plasma is formed by an electromagnetic wave, and while keeping a work surface level to the liner plasma and moving a relative position of a workpiece and plasma, the work surface is processed.

[Claim 2] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein the electromagnetic wave is a microwave.

10 [Claim 3] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein the electromagnetic wave is a laser.

[Claim 4] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein operating pressure is higher than 0.1 m Torr.

[Claim 5] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein operating pressure is substantially atmospheric pressure.

[Claim 6] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a film is directly formed on a work surface by plasma using a gas mixed with at least one gas of oxygen, nitrogen, ammonia, hydrogen or fluorine and a rare gas.

[Claim 7] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a film is
20 formed by CVD on a work surface by plasma using a gas mixed with at least one
of a source gas, hydrogen, oxygen or nitrogen and a rare gas.

[Claim 8] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a work surface is etched by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.

- [Claim 9] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least one of cleaning a work surface or planarization of a metal surface is performed by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.
- 5 [Claim 10] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least one of planarizing a work surface, removing a native oxide film or hydrogen termination (sic, hydrogen termination treatment) is performed by plasma using a mixed gas of a dilute gas and hydrogen.
- [Claim 11] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a processing device is cleaned by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.
 - [Claim 12] A plasma-processing device according to Claims 6 to 11, wherein the dilute gas includes at least one of He, Ne, Ar, Kr or Xe.
- [Claim 13] A plasma-processing device according to Claim 7, wherein the source gas includes at least one of SixHy, SiHxCly or an organometallic gas.
 - [Claim 14] A plasma-processing device according to Claims 8 and 11, wherein the source gas includes at least one of NF₃, fluorocarbon, SF₆, and Co_x.
 - [Claim 15] A plasma-processing device according to Claims 8 and 9, wherein the source gas includes halogen element.
- 20 [Claim 16] A plasma-processing device according to Claim 15, wherein the halogen gas is chlorine and bromine.
 - [Claim 17] A plasma-processing device according to Claim 10, wherein the source gas includes at least one of Si_xH_y or SiH_xCl_y .
 - [Claim 18] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein the

effective process speed is controlled by changing irradiation surface breadth of the electromagnetic wave.

[Claim 19] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein the air sealing is realized by creating a viscous flow in a gap between a workpiece and a device.

5

10

[Claim 20] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein the workpiece is fixed on a stage moving together.

[Claim 21] A plasma-processing device according to Claim 2, wherein the microwave is supplied substantially in phase in the whole irradiation surface to plasma.

[Claim 22] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a protective film with high resistance to corrosion is formed on a component surface of a device for transporting the workpiece.

[Claim 23] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least two or more plasma-processing devices described from Claims 6 to 11 are interconnected and a plurality of steps are consecutively treated.

[Claim 24] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a water removal mechanism is interconnected.

[Claim 25] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a portion contacting a gas in a device is heated at 50°C to 250°C.

[Claim 26] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein a configuration of the workpiece is a plate.

[Claim 27] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least part of the workpiece is a semiconductor.

[Claim 28] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least part of the workpiece is silicon.

[Claim 29] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least part of the workpiece is a glass substrate.

5 [Claim 30] A plasma-processing device according to Claim 1, wherein at least part of the workpiece is a resin substrate.

[Claim 31] A plasma-processing device, wherein in plasma excited by an electromagnetic wave, a gas laminar flow of at least two or more layers is formed at a plasma formation area, and dissociation and excitation of a source gas are controlled by choosing gaseous species supplied to each gas flow.

[Claim 32] A manufacturing step, wherein at least part of a workpiece is processed with a plasma-processing device according to Claims 6 to 11, Claims 23 to 25, and Claim 28.

[Claim 33] A device, wherein at least part is processed with a plasma-processing device according to Claims 6 to 11, Claims 23 to 25, and Claim 28.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

20

10

[Technical Field to which the Invention pertains] The present invention relates to a plasma-processing device and steps of manufacturing a device. In more detail, a continuous processing device applying linear superdense plasma excited by using especially a microwave or a laser beam and steps of manufacturing a device therewith are preferably applied to a process such as film formation, etching, planarization, cleaning or hydrogen termination (sic, hydrogen termination treatment).

[0002]

[Description of the Related Art] A semiconductor device of recent days gets miniaturized and then a planarization step is necessary. Currently CMP (Chemical Mechanical Polishing) is commonly used as the process for planarization, however there are many problems such as keeping uniformity, regeneration of a polishing abrasive grain used and disposal a high-concentration drug solution. And only CMP is required to be isolated at another area, because control of particles is necessary in a semiconductor process.

[0003] Additionally, control of a native oxide film on a surface is important in a current process where a surface of a wafer is exposed to atmosphere. Especially a Si surface, a metal surface and the like doped in high concentrations are easily oxidized. This native oxide film causes various performance degradation of a device such as degradation of an oxide film quality in oxidation of a gate, increase in contact resistance and increase in interconnect.

15 [0004] Roughness on a Si surface is one of factors which directly influence stability of a device quality. It is difficult to acquire a flat surface in atomic order, and in addition to CMP, sacrificial oxidation must be repeated. Therefore heat treatment at about 800°C or more for many hours is always required. A planarization step using hydrogen comes into practical use, but has a similar 20 problem because a step at high temperature of more than 900°C for many hours is needed.

[0005] A cleaning step is currently performed by a wet-process. In manufacturing a semiconductor, very few contaminations are often generated, however a large amount of ultrapure water and drug solution are used for

removing the contaminations.

1

[0006]

5

[Problem to be solved by the Invention] Steps such as planarization, cleaning, removing a native oxide film and hydrogen termination (sic, hydrogen termination treatment) can be performed, using a plasma device which is currently employed. However common plasma has operating pressure of several m Torr to several Torr, and has plasma density of about only 10^{12} 1/cm³ in the case of the most high density and process speed of only several nm/min to several [m/min on this occasion.

10 [0007] In addition, plenty of plasma devices are operated at low pressure, therefore vacuum drawing and atmospheric release should be performed, and a load locking mechanism is required. Consequently each process needs to be performed sequentially, moving in isolated spaces.

[0008] On the contrary, when linear plasma is formed and a process is performed as moving a wafer consecutively, a continuous process can be performed. However it is required that processing speed increases extraordinary as compared to the conventional plasma device, and for instance when a plate of 300 mm x 300 mm is continuously processed per 1 minute, the processing for 1 mm width need to be performed per 0.2 sec (that is the processing speed is 300 fm/min, if the processing for 1 fm depth is performed).

[0009] On the other hand, there are a parallel-plate type continuous processing device using a high-frequency wave and a dispersion-type processing device using a microwave as a high-pressure plasma device. However in the case of using a high-frequency wave, an electrical design to uniformly excite plasma is

difficult, a peripheral circuitry is large, and only plasma of comparatively low density is provided. In the case of the conventional device performing microwave excitation, high-density plasma can be certainly provided in an excited portion, however the device becomes larger because diffusion length for uniforming is required, ion density and radical density decreased remarkably in a portion used for actually processing because ion and radical in plasma reach a plate after repeating collision frequently at atmospheric pressure.

[0010] Generating plasma linearly in high density around the plate surface is absolutely imperative for increasing process speed extraordinarily in order to realize the continuous steps.

[Means for Solving the Problem]

10

15

[0011] A plasma-processing device of the present invention forms liner plasma by means of an electromagnetic wave, and while keeping a work surface level to the linear plasma and moving continuously a relative position of a workpiece and plasma, the work surface is processed.

[0012] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, the electromagnetic wave is a microwave.

[0013] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, the electromagnetic wave is a laser.

20 [0014] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, operating pressure is higher than 0.1 m Torr.

[0015] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, operating pressure is substantially atmospheric pressure.

[0016] As one mode of the plasma-processing devices according to the present

(i

10

20

invention, a film is directly formed on a work surface by plasma using a gas mixed with at least one of oxygen, nitrogen, ammonia, hydrogen or fluorine and a rare gas.

[0017] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a film is formed by CVD on a work surface by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen, oxygen or nitrogen and a rare gas.

[0018] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a work surface is etched by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.

[0019] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least one of cleaning a work surface or planarization of a metal surface is performed by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.

15 [0020] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least one of planarizing a work surface, removing a native oxide film or hydrogen termination (sic, hydrogen termination treatment) is performed by plasma using a gas mixed with a dilute gas and hydrogen.

[0021] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, the processing device is cleaned by plasma using a gas mixed with at least one of a source gas, hydrogen or oxygen and a dilute gas.

[0022] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a dilute gas includes at least one of He, Ne, Ar, Kr or Xe.

[0023] As one mode of the plasma-processing devices according to the present

invention, a source gas of CVD includes at least one of SixHy, SiHxCly or an organometallic gas.

[0024] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a source gas of etching and chamber cleaning includes at least one of NF₃, fluorocarbon, SF₆, and Co_x.

[0025] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a source gas of etching, cleaning and metal planarization includes halogen element.

[0026] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a halogen gas employed in etching, cleaning and metal planarization is chlorine and bromine.

[0027] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a source gas employed in planarization includes at least one of Si_xH_y or SiH_xCl_y.

15 [0028] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, an effective process speed is controlled by changing irradiation surface breadth of an electromagnetic wave.

[0029] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, air sealing is realized by creating a viscous flow in a gap between a workpiece and a device.

20

[0030] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a workpiece is fixed on a stage moving together.

[0031] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a microwave is supplied substantially in phase in the whole irradiation

surface to plasma.

15

[0032] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a protective film with high resistance to corrosion is formed on a component surface of a device for transporting the workpiece.

5 [0033] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least two or more plasma-processing devices according to Claims 6 to 11 are interconnected and a plurality of steps are consecutively treated.

[0034] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a water removal mechanism is interconnected.

10 [0035] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a portion contacting a gas in a device is heated at 50°C to 250°C.

[0036] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, a configuration of a workpiece is a plate.

[0037] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least part of a workpiece is a semiconductor.

[0038] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least part of a workpiece is silicon.

[0039] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least part of a workpiece is a glass substrate.

20 [0040] As one mode of the plasma-processing devices according to the present invention, at least part of a workpiece is a resin substrate.

[0041] In a plasma-processing device using plasma excited by an electromagnetic wave, a gas laminar flow of at least two or more layers is created at a plasma formation area and dissociation and excitation of a source gas are controlled by

choosing gaseous species supplied to each a gas flow.

[0042] In a manufacturing process of a device according to the present invention, at least part of this is processed with a plasma-processing device according to Claims 6 to 11, Claims 23 to 25, and Claim 28.

[0043] In a device of the present invention, at least part of this is processed with a plasma-processing device according to Claims 6 to 11, Claims 23 to 25, and Claim 28.

[Detailed Description of the Invention]

[0044] For instance, in the case of atmospheric pressure, density of a gaseous molecule is about 10²⁰ molecule/cm³. Plasma is generated having such far superior high density as plasma density is about 10¹⁶ ion/cm³ if ratio of ionizing gaseous molecules is a one-10000th and additionally as radical density is about 10¹⁸ radical /cm³ because ratio of radical is about several %. More specifically, by using this superdense plasma, process speed can be increased by 2 digits to 3 digits as compared to the conventional plasma processing, for instance, a process is finished in a treatment time to such a degree of several hundred msec even when processing of several μ m is required. For example, a plate with equivalent area to a wafer of about 300 mm can be processed for several seconds to several tens of seconds per one step.

20 [0045] Operation at high pressure can prevent completely an extraneous contamination and a reverse flow of reaction products by controlling an air current around a plate, and process spaces are not required to be definitely sealed. In doing so, segregation from the outside world can be performed by controlling an air current (an air curtain), therefore the time for vacuum drawing and

atmospheric release is shortened and a load locking mechanism becomes unnecessary. This enables the plate to be processed on an assembly line (chambers in which several processes are performed are adjoined on a transport track using such as caterpillar-belt-rollers to be consecutively processed), which is absolutely impossible up to now.

[0046] In addition, several process devices are arranged adjacently, and then next step can be started before one step is finished because consecutive steps are continuously processed, therefore the process time can be reduced. In this case, all the process speed for each step is required to be equalized. For instance, if one step is processed at a slower rate than another, energy supplied to plasma is increased to make plasma density higher or a plurality of cambers used for the same process are serially set, as a countermeasure. In addition, line breadth of a moving direction of the plate in a plasma formation region is set variable and so an effective process time can be changed, therefore an effective process speed may be also adjusted without changing process conditions.

10

15

20

[0047] Plasma used in the present invention is excited by primarily a microwave. The microwave is an electromagnetic wave having frequency from several hundreds of MHz to several tens of GHz. These discharges are excited by an electromagnetic wave, therefore plasma can be excited even via an insulating film, for example, and ion-irradiation energy from plasma is reduced to several eV and under by being excited with a higher frequency, and so contamination by sputtering with materials comprising the chamber is controlled. If using a high frequency wave, impedance of the system is changed at changing the line breadth of excitation, and mechanism for actively changing the impedance is necessary

inside a power supply circuit. However, in the case of the microwave, for instance, only to change the breadth of a slot enables the line breadth to change, and to change a power supply circuitry involved is unnecessary.

[Embodiment 1]

10

15

20

5 [0048] Hereinafter, one of embodiments according to the present invention is described with drawings or the like.

[0049] Fig. 1 is a sectional schematic view in a moving direction of a plate of this device. A plasma excited portion 103 is blocked out external atmosphere by gap between a chamber wall 100 and a transporting device 104. And the pressure of each portion is set to P₃>P₁>P₂, this enables a viscous flow to be created in the gap between the chamber wall 100 and the transporting device 104, and this prevents a process gas from leaking out of the chamber. In order to achieve increased effectiveness in the prevention of this leak, the flow between the chamber wall 100 and the transporting device 104 is preferably a laminar flow.

[0050] And when a constitution in each portion of the device is decided, the conductance of each gap is decided uniquely, therefore if the each pressure of P₁, P₂ and P₃ is decided, the flow volume into the gap between a plasma generated portion 101 and the transporting device 104, that is, into the plasma excited portion can be set and the flow volume of the leak into the gap between the chamber wall 100 and the transporting device 104, that is, into the outside can be set. Therefore, as long as a mechanism to regulate the pressure is installed in this device, a gas flow can be regulated. Consequently, when an easier device is required to be realized, only the pressure may be controlled, but a flowmeter is

unnecessary. Of course, an arbitrary flow volume can be gained, even when using the flowmeter.

[0051] Fig. 2 shows a sectional schematic view of A-A' in Fig. 1 of this device. Reference number 102 shows a plate to be processed. If there is a concern that a slip or the like happens like a silicon wafer in the plate, and if uniformity at heating or the like is required to be improved, the plate is set on a bigger stage than the plate and is carried together with the stage by the transporting device 104, and then this prevents damage to the plate and enables the process at high uniformity to be performed.

10

15

20

[0052] When using a plate which is not square-shaped, a seal characteristic between the chamber wall 100 and the transporting device 104 is changed reflecting a shape of the plate, and a pressure fluctuation in process spaces occurs. Therefore structurally the plate is preferably buried in the transporting device 104 so that a space between a process face of the plate 102 and the chamber wall 100 may be equal to a space between a process face of the transporting device 104 and the chamber wall 100. When using a round-shaped silicon wafer or the like which is commonly used, the uniformity of the process in the edge portion is improved by forming a groove which has the same semidiameter as the silicon wafer and has substantially the same depth as the thickness of the silicon wafer on the stage and by making the height of the wafer surface same with the height of the stage surface.

[0053] In addition, when using the stage and heating or the like, securing the uniformity of the heat on the whole plate is important. For the purpose, it is preferably to use a material having good heat conductance for a portion

contacting with at least the wafer on the stage. AlN-Al₂O₃ is preferable as an insulator.

[0054] And it is preferable to hold adhesiveness by vacuum drawing a backside of the plate when using it in high pressure. On this occasion, moisture adsorbed to the backside of the plate is prevented from diffusing into the process spaces by aspirating a process gas or a seal gas even in minute amounts.

[0055] At the pressure control as Fig. 1, the leak of the process gas into the outside can be prevented, but a gas of external atmosphere is mixed with the process gas, therefore the outside of the chamber is required to be kept highly clean atmosphere, too. Correspondingly, in a constitution as Fig. 3, by setting the pressure so as to meet P4>P3 and P4>P1>P2, gases belied from gas introduction trucks 300 and 301 enables sealing. A part of the gas belied from the gas introduction truck 301 is supplied to the plasma 103 (sic, the plasma excited portion 103) directly, and so is preferably a carrier gas in the process.

10

20

On the other hand, the gas belched from the gas introduction truck 300 is not related to the process because it does not reach the plasma portion 103 (sic, the plasma excited portion 103) when especially the gas is provided by a viscous flow, and so may use N₂ or the like of high-purity, for instance.

[0056] In addition, this device can be operated at pressure of 1 Torr or more, which can generate high-density plasma by a microwave, but in the case of at low density, several different methods of separation or the like are required because the gas flow becomes a viscous flow or a molecular flow. However, when the film to be formed is thin and in a production line adopting a tunnel transporting with vacuum, it is preferable to operate at low pressure.

[0057] (A linear excitation method by an electromagnetic wave) In order to form the linear plasma by using a microwave, a structure as shown in Fig. 4 is formed inside 101 of Fig. 3, for instance. This structure comprises a H-side slot antenna 400 and a homogenization line 404 (sic, a homogenization line side wall 404). A slot array is formed between the H-side slot antenna 400 and a homogenization line 402. The slot array consists of a slot 401 arranged at alternate right and left from a waveguide axis 405 at one half pitch of a wavelength in the tube. A microwave in phase discharged from this slot array is provided for the homogenization line 404 (sic, the homogenization line side wall 404). In this embodiment, the long axis of the slot 401 is set in parallel with the waveguide axis 405, however the slot 401 may be bevel to the waveguide axis 405.

10

15

20

[0058] The H-side slot antenna 400 can be also substituted by a structure in which a microwave in phase is linear discharged. A slot array formed at a round waveguide, a coaxial waveguide and the like in addition to an E-side antenna can also produce an identical effect. And when longitudinal length of the linear plasma is comparatively short, a horn antenna and the like can be used. The H-side slot antenna 400 can be fed in a T-shape bifurcation and a straight pipe connection. When using another structures, a coaxial waveguide converter, a round-oblong coaxial converter and the like are used for the connection. A system using a progressive wave is possible, however it is preferable to short-circuit a termination and to be used with a tuner or the like as a resonance system, considering feeding efficiency or the like.

[0059] The homogenization line 402 is a parallel-flat plate line (from a practical

()

standpoint, a flattened-oblong coaxial regarding direction of the axis 405 as a long axis) to form a wave surface of the microwave more homogenized spatially, using the microwave in phase discharged from the slot array. By this line the microwave discharged discretely from each slot 401 is homogenized and a wave surface having more homogenized strength in the direction of the axis 405. When these effects are obtained, especially in the case of designing in the resonant system, height of lengthways direction on spaces of the homogenization line 404 (sic, the homogenization line side wall 404) is preferably equal to length of integral multiple of half wave length in the tube (wave length in free spaces in consideration of dielectric constant of inside of the homogenization line 402 approximately for the flattened-oblong waveguide may be also possible) of the homogenization line 402. This enables a resonant condition under the lengthways direction of the homogenization line 402 to be met and so efficient excitation becomes possible.

10

20

15 [0060] The microwave homogenized in the homogenization line 402 is discharged into the plasma from a slit 403. Effective process speed can be changed by making the width of the slit 403 variable.

[0061] In addition, if the pressure is high, the effect of the plasma diffusion is not obtained, therefore the shape of plasma to be generated extremely intercorrelates with the strength of the microwave. Consequently, it is preferable to have a structure to enable homogeneous discharge as Fig. 5. On the other hand, if the operating pressure is low, the diffusion of the plasma is promising, therefore the identical effect can be produced without the homogenization line. And when a homogeneous wave surface can be formed by itself as a horn antenna, the

}

homogenization line is similarly unnecessary. In the horn antenna, when width of excitation is deflected (sic, changed), a slit may be formed in the front of antenna.

[0062] Among all plasma-supplying system, if discharged on a path to a microwave emission phase, the microwave is consumed at a discharging portion. Methods such as filling a gas of SF₆ or the like which is difficult to discharge on the path, keeping pressure which is difficult to discharge by vacuum drawing or applying pressure and filling dielectric material are used in order to prevent discharging in an unnecessary portion. When filling the dielectric material, it is preferable to use SiO₂ (heat conductivity: about 1.4 [W/m/k]), Al₂O₃ (heat conductivity: about 10 [W/m/k]), AlN (heat conductivity: about 160 [W/m/k]) and the like, which have small loss, because of a propagation path of the microwave. And especially in a contacting face to the plasma, AlN which has high heat conductivity is preferable because of being exposed by ion or radical and becoming high temperature.

10

15

20

[0063] Laser is regarded as an excitation source, in which a process at small damage is performed as the microwave, a structure of the device is comparatively simple and easy, and high-density plasma is gained. In the case of the laser, frequency is extremely high, therefore reflection from the plasma as in the microwave is not required to be considered. However, by setting a focal plane (in reality linear-shaped) at position appropriately far from a wafer surface, an excitation portion having high plasma temperature near from the focal plane and a diffusion region of the plasma around it can be formed and it can be treated same as the microwave. The laser linear-formed and homogenized can be easily

condensed by using an optical system combined a transmission dioptric system with a catadioptric system. And the laser enabled to be used includes a carbon dioxide gas laser having high-energy, a solid-state laser such as a YAG laser, an excimer laser, a Cu vapor laser or the like. Especially the carbon dioxide gas laser is preferable because of forming the optical system easily, being high output and being easily treated.

10

15

20

[0065] If choosing the condition that the electron density is lower than the cutoff density, that is, the microwave can transmit through the plasma, such problems occur, that abnormal heating of a plate is generated by irradiating the plate with the microwave, a settled wave is generated by a reflective wave from the plate or a chamber wall, and so the plasma becomes inhomogenous, and excitation is performed ineffective. Therefore a process is performed by the cutoff mode in order to perform the process efficiently and homogenously. At this time, the plasma is formed by diffusion in other portion than the δ depth, and especially electron temperature is lower as compared with an excited portion.

[0066] Generally electron density tends to decrease when other gases than a rare gas are used for plasma excitation. And in some processes, dissociation is not

preferable for some kinds of gas. That is, the rare gas is preferably at the excitation portion in order to obtain the stable plasma, and the gas is preferably supplied away from the excitation portion in order to stably supply the gas to prevent the dissociation.

[0067] Fig. 5 is a sectional view of a device to enable such an isolated supply. The rare gas and a gas which is preferable to promote the dissociation are supplied from a supply system 500 and the gas which is preferable to prevent the dissociation is supplied from 501. A laminar flow structure laminated on a plasma excited portion 103 can be formed by properly deciding each constitution and a gas flow rate of the supply system 500, the supply system 501 and a supply system 301.

10

15

20

[0068] Fig. 6 shows in detail the plasma excited portion 103 having the laminar flow structure laminated. The microwave diffused from a plasma irradiation surface 600 has a strength of 1/e (=0.368) times at the skin-depth which is depth of penetration portion 601, and then attenuates it exponentially. Therefore, the plasma excitation by the microwave can be ignored when getting away from the plasma irradiation surface 600 at a severalfold distance of the skin-depth. The plasma at a more distant portion is diffusion plasma, and electron temperature thereof is low and the gas molecules are difficult to dissociate. Gas molecules included in a gas flow 607 is not dissociated and is moving on a plate surface 603 by setting a bound 602 between a gas flow 605 (sic, 606) supplied from the supply system 500 and the gas flow 607 supplied from the supply system 501 and the supply system 301 at a position far from a microwave penetrating region 605. Especially when a gas flow 606 and the gas flow 607 are laminar flows, highly

isolation effect is very promising because exchange of the gas molecules included in the gas flow 606 and the gas flow 607 is controlled.

[0069] For instance, in the case of CVD, it is preferable that the gas flow 606 is the rare gas and the gas flow 607 is various source gases or an added gas such as hydrogen, oxygen, or nitrogen. Especially when CVD of a semiconductor or metals is performed, if the source gas is included on the gas flow 606 side, the semiconductor or the metals are deposited on the plasma irradiation surface 600, the microwave is absorbed and reflected, and thus the microwave does not enter effectively, and the plasma cannot be excited. Therefore the gas flow 607 should include a gas such as Si_xH_y, SiH_xCl_y or an organometallic gas, which is easy to dissociate and which is used especially at Si epitaxial growth, various kinds of SiO₂ film formation, metal thin film formation, metal oxide film and metal nitride film formation, and high-strength dielectric materials formation.

10

15

20

[0070] In addition, a source gas comprising group of organic system has advantages of improving coatability or the like by effect of several groups at film formation, therefore a higher-quality film can be formed because the dissociation is not promoted. In addition, a rare gas showing weakly chemical reaction is preferable as a dilution gas, however condition of the plasma, generated radical species, and the like are different depending on each gaseous species, therefore it is preferable to choose an element or plural elements from He, Ne, Ar, Kr and Xe according to each source gas and each process.

[0071] And in RIE or the like, supply separated according to a function of a gas is necessary. For instance, at using a system of C_4F_8 / CO / O_2 / a rare gas, radical which decides selected ratio of Si to the other materials is C-CF_x having

C-C bond, and the dissociation to radical of CF_x system is not preferable. Therefore the plasma realizing etching having high selected ratio can be formed by supplying the gas flow 607 side with C_4F_8/O_2 and supplying the gas flow 606 side with CO which is preferable to be dissociated for supplying C and a rare gas of a dilute gas, in order to prevent the dissociation and stabilize the plasma. And otherwise, a source gas of phloro-carbon, halide such as chlorine or bromine, CO_2 , SF_6 or the like are isolated and supplied, therefore high-precision process becomes possible.

[0072] And when planarization of Si is performed, etching is performed for instance by hydrogen diluted by a rare gas, and the planarization effect is improved by adding a silent amount of Si_xH_y or SiH_xCl_y to a process gas and inducing competitive reaction. In this case, a film is prevented from forming on the plasma irradiation surface 600 by supplying an added gas for the gas flow 607-side.

15

20

[0073] Even if the same gas is used, in some cases, different effect is produced by changing the introduction path according to the use. For instance, in directly oxidizing or directly nitriding, generated radical or the like is changed according to which to supply with a gas such as oxide, nitride, hydrogen, ammonia, or fluorosis. Even in the case of supplying this sort of gas for the gas flow 607, which is difficult to dissociate, the radical is generated. The main step for radical formation at this time is an indirect step by collision or the like of ion and radical of a rare gas excited by a microwave, and generally the radical excited directly by the microwave is different in radical species or radical density. That is, film formation which differs in film formation speed, film quality, and the like can be

realized because multiple reactive atmosphere can be realized according to the introduction path.

[0074] In addition, when there are radical, ion, and the like which are efficiently excited by a particular bit of intermolecular collision, excited molecular is efficiently excited by supplying the excited molecular for 606 and supplying non-excited molecular for 607, the excited molecular is excited by the microwave at minimum, and objective radical, ion and the like can be effectively formed. For instance, in the directly oxidizing, oxygen radical which is difficult to be generated in Kr excitation can be formed, different film quality and film formation speed are gained by feeding a gas adding a slight amount of He to Kr which is a dilute gas into 606 and by feeding a gas diluting oxide which is a source gas with Kr into 607. The same possibility is gained in a process of hydrogen termination (sic, hydrogen termination treatment) or the like, selectivity and feature of film quality and the like can be more improved by deciding a pattern to supply the gas according to objective materials and a process result.

10

15

20

[0075] In any process, especially in a process at high temperature a mean free path is small, therefore ion irradiation on a plate surface can be disregarded and a process of damage free is possible. However when pressure is low, the mean free path cannot be disregarded, and the damage by the ion irradiation is a problem, the damage can be reduced by using a rare gas such as Kr or Xe whose mass and atomic radius are large.

[0076] (Surface treatment) In this embodiment enabling these processes, portions to prevent moisture from being adsorbed and all surfaces of a device having

possibilities to be exposed to concentrated radical are formed by using concentrated aluminized stainless which is aluminum (about 4.16%) added to the conventional SUS316L material, a noncorrosive aluminum oxide film having quite stable surface is formed by raising temperature up to 900°C in oxidation-reduction competing atmosphere in which moisture of 1 ppm is added to Ar with hydrogen of 10 %. Therefore, even if chamber cleaning with H₂, NF₃, or the like is performed, metal pollution and the like to the plate never occur, because of strong resistance to corrosion for a chlorine-gas or a fluorine-gas which have strong corrosive, and also for high-density radical formed by high-density plasma. In addition, characteristics of moisture desorption is excellent and catalysis is low, therefore a gas of silane or the like which is very sensitive to moisture can be supplied for process spaces without changing in quality.

[0077] In addition, in a Cr₂O₃ protective film whose characteristics of moisture desorption is high, a mixed protective film of fluorine-aluminum and fluorine-magnesium on alloy of aluminum and magnesium, a fluorine-nickel protective film of Ni plating surface, and the like, proper materials are chosen considering workability, resistance to radical, moisture sorbability, catalysis and the like, and a protective film is formed, and consequently a device having higher reliability can be formed. An example of composition of a main protective film, formation conditions, and the like is shown.

[Table 1]

5

10

15

20

| Composition of | Cr ₂ O ₂ | FeF ₂ | AlF ₂ | NiF ₂ |
|-----------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| protective film | | | MgF ₂ | · |

| Main base material | sus | sus | Al-Mg system Alloy | Optional (Ni plating surface) |
|-----------------------|-----|-----|--------------------|-------------------------------|
| Formation temperature | 500 | 220 | 350 | 350 |

| Formation | Inert gas | F ₂ | F ₃ | F ₂ |
|-----------------|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| atmosphere | H ₂ 10% | | | |
| | H ₂ O 100ppm | | | |
| Characteristics | Adaptable | High | Possible to | A few limit to |
| | except ozone | resistance to | weight saving | base material |
| | and | corrosion for | Adaptable . | Adaptable |
| | oxygen radical | fluorine-gas | except hydrogen | except hydrogen |

[0078] (Continuation of multiple processes) A constitution of the device according to this patent makes it easily possible to compactly accumulate the multiple processes. Fig. 7 shows a sectional view thereof and Fig. 8 shows a perspective view thereof. An isolation wall 706 is abbreviated in Fig. 8. Reference numbers 700 to 702 are chambers including the constitution as shown in Fig.1, Fig. 3 or Fig. 5. Reference numbers 703 to 705 including auxiliary machine of a heater or the like are attached thereon.

[0079] In heating the plate, when heterogeneous heating causes slip or the like, it is required to maintain another area than process portion (tangent of the plasma excited portion 103 and the plate) at a constant temperature. Therefore it is preferable that a sequence is started in a heating range of 703 when all the plate proceeding to direction 709 enters the heating range of 703, heating by 705 is

1

10

15

20

continued until the process of the whole area of the plate is over, after finishing, uniformity sequence between cool-down and radiation of heat, or heat and heat-stop of the whole area of the plate is preferably started. Especially, when process temperature in 700, 701 and 702 is different, the constitution like Fig. 7 is preferable. According to cases, heating in 703 or the like is not required by setting a heat mechanism in a stage moving together with the plate. In this case, interval for setting each chamber can be narrowed down to about length in moving direction of the plate because difference process temperature between each step is no problem.

[0080] For instance, even if process atmosphere and exterior of the chamber are separated as shown Fig. 5, if the plate surface is exposed to atmosphere while conveying between each chamber, after one second moisture close to parallel adsorbed moisture content (sic, equilibrium adsorbed moisture content) adheres to the plate surface from atmosphere, and the moisture has been brought into the process atmosphere. Therefore in Fig. 7 the isolation wall 706 is introduced. This can prevent the moisture from being adsorbed in the wafer while conveying between each chamber. In addition, when operating at lower pressure than pressure around atmospheric pressure, the isolation wall 706 is necessary and load locking mechanism is necessary at the forefront and the backmost portion of the device.

[0081] And a gas emitted from an exhaust outlet 707 is a purge gas of high-purity and high-cleanliness, therefore recycling is easily possible. Accordingly the gas is emitted from an only emission outlet 708 at the both ends of a cluster device, therefore consumption of the purge gas can be reduced.

1 1

[0082] In this device, a mechanism for removing moisture or the like adsorbed on the plate surface in introducing the plate at first is not provided. However these constitutions are enough when 700 performing the first step performs processes such as water removal, oxide film removal, peeling, and cleaning.

[0083] Fig. 9 shows a configuration example for the case that the water removal in non-plasma early is necessary. A water removal mechanism 900 removes moisture on the plate surface, for instance by using lamp irradiation. An IR lamp can be used, but when heating of the plate or the like by the lamp irradiation becomes a problem, an excimer laser or the like which can remove only moisture on the surface may be used. And without providing the water removal mechanism 900, it may be possible that appropriate spaces are given from a plate introducing port to the chamber 700, the moisture is removed by heating the plate, and the high-purity purge gas which floats out from 700 absorbs the moisture.

10

15

20

[0084] Fig. 9 also suggests a constitution about a heat system. When the process in multiple chambers at the same process temperature is possible, the whole region should be continuously heated as 903. At that time, in order to enable homogenized heating on the whole plate, heating portions 901 and 902 which can raise and lower the temperature are installed respectively at the forefront and at the backmost portion, and this enables heating which does not occur slip, distortion in a plane, and the like.

[0085] (Simultaneous process of both sides) In these methods, water removal on the plate surface is possible. However when it is difficult that moisture diffusion from the under side of the plate is prevented as described, constitution as shown in Fig. 10 is used. A chamber 1000 has plasma excited portions above

and below the plate 102 symmetrically. The plate 102 passes through it, thereby the water removal of the both sides of the plate becomes possible.

[0086] This method is available when water removal, oxide film removal, peeling, cleaning, or the like on the both sides of the plate is necessary, but is used together with a chamber 700 or the like which carries out the process only for a surface. The mechanism and the like about water removal in these devices which enable continuous treatment can be used for each chamber, of course.

[0087] (Prevention of deposition of reactive by-product materials and the like) In this device, homogenization of gas composition and gas partial pressure in the moving direction of the plate is not exactly required to be secured. Therefore, for instance in the case of CVD, it is possible that a source gas of only a reaction requirement is added, and the source gas concentration of exhaust side is controlled to a very low level, however generally the reactive by-product materials and the like by RIE besides CVD are also deposited on the chamber wall or the like. It is often the case that these depositions harm the process, such as becoming dust-causing source in the device.

10

15

20

[0088] And in CVD (MO-CVD) or the like using an organometallic gas, which has recently been researched, a gas supply path is required to keep at high-temperature, because vapor pressure of a liquid-gas is low. On the contrary, if the temperature of the chamber wall is raised preferably around 50°C to 250°C, deposition speed and dew condensation can be reduced at several-digits levels, frequency of chamber cleaning or maintenance can be dramatically decreased, and a stable supply of a gas becomes possible. However, regardless of whether these measures are taken or not, of course, the condition of the

chamber can be kept favorable, by regular cleaning using plasma adding NF₃ and H_2 , and especially O_2 in the case of organic matter. And phloro-carbon, SF₆, CO_x , and the like, which has cleaning effect for various materials are also used accordingly as a gas added in cleaning.

[0089] (System integration and line formation by the continuously processing device) This device can realize the assembly producing line around atmospheric pressure as described above. At this time, in this device, each step of film formation, etching, planarization and cleaning except PVD and anisotropic etching can be conducted. The left main processes are exposure, partly cleaning and ion-implantation.

10

15

20

[0090] The ion-implantation can be realized in the same constitution as this device by using technique of laser-doping or the like, for instance, therefore every step except PVD and the anisotropic etching can be realized under atmospheric pressure. That is, eight-tenth to near nine-tenth of the process are combined like this device and the line can be structured, and then an ultrahigh-speed TAT compact product line which has been impossible to be realized before can be structured. Especially in FPD production including LCD, the anisotropic etching is unnecessary, therefore the complete steps for manufacturing can be performed under atmospheric pressure, and then an innovative product line can be structured.

[0091] In addition, it is an object of this device to perform a minute-process such as a minute circuit process or a micro-machining, and a wafer of Si, SiC, diamond, and Ge, which is each a semiconductor substrate, a compound semiconductor wafer of GaAs or the like, a sapphire substrate used for a

high-speed operation circuit, a glass substrate and a quartz substrate used for a crystalline liquid or the like, a retin-substrate such as phloro-carbon, polyimide or the like may be used as a plate to have the usual effects, of course.

[Embodiment 2]

- [0092] A cleaning device of the present invention is described. Though, this is cleaning technique called dry-cleaning, in this device, cleaning effect and cleaning speed can be obtained several digits times as much as in the conventional one, as described above. In some sub-processes, selection and effect of a gas are described.
- 10 [0093] An equivalent of the conventional cleaning using mixture of sulfuric acid and peroxide is realized by a plasma process containing oxygen in a process gas. The organic materials attached to the plate surface are oxidized by a high-concentration oxygen radical exciting-generated by a microwave, and are split into H₂, O, CO_x, NO_x, SO_x, and the like, and are removed from the surface.
- 15 [0094] And an equivalent of the conventional cleaning using mixture of hydrochloric acid and peroxide is realized by a plasma process containing chlorine, bromine, or the like in the process gas. Generally, especially steam pressure in chloride and bromide of metals is low, and it is easily sublimed. Therefore an inorganic component after oxidizing metal impurity and organic 20 materials on the plate surface can be removed by forming high-density chlorine radical and bromine radical. Anyhow, planarization process in this device is promoted by chemical reaction by radical and ion of hypomotility energy. In addition, planarization of a metallic surface is possible in the same process. However, high throughput is required for planarization of the metallic surface,

therefore generally concentration of a source gas, pressure, injection power, and the like are required to be bigger than for cleaning.

[0095] The important step incidental to the cleaning step includes removal of nature oxide film and hydrogen termination treatment. These are both performed by rare hydrofluoric acid. However, in this step there is disadvantageous that for instance a surface of silicon and zeta-potential of particles are not controlled, and particles removed at in the before step reattach. On the contrary, if the oxide film etching and the hydrogen termination (sic, the hydrogen termination treatment) are performed using high-density hydrogen radical excited by the microwave, and hydrogen-terminated surface can be formed at the same level as the rare hydrofluoric acid without reattachment of the particles.

10

15

20

[0096] In plate cleaning by this device, removal of the organic materials and the inorganic materials is possible. Especially comparatively bigger foreign materials can be processed because the cleaning speed is extremely higher than by the conventional device. However, it is difficult to respond to removal of the particles which are the other factors by only the plasma process. If the operating pressure of this device is set around atmospheric pressure, combination with the conventional cleaning device is easily possible. And a little water type cleaning device or the like which is publicly unknown can be directly combined with transporting system of this device, therefore a complete cleaning step can be realized by incorporating it into the interior of the this device. These formats enable the time which is for vacuum drawing, atmospheric release, transporting between devices, or the like to be cut remarkably, and thereby promoting to cut

down footprint and to shorten the process time.

[0097] When plasma is used for the conventional dry-cleaning, there are many problems such as generating damage to a film by high-energy ion collision and destroying an oxide insulating film caused by heterogeneity of the plasma.

However in the device of the present invention, plasma potential itself of the plasma obtained especially under high pressure is extremely at low level, and these problems are avoided, and thus an ideal dry-cleaning technique can be established.

[0098] In addition, the present invention, without departing from the sprit or main characteristics thereof, can be put into practice in so many ways. Therefore the embodiments described above are mere examples at all points, and never interpret in a limited way. The scope of the present invention is shown by the scope of claims, but is not bound to the description. Additionally transformation or change within equivalent scope of scope of the claims are all within the scope of the present invention.

[Effect of the Invention]

10

15

20

[0099] By using this device, for instance, most of the minute circuit formation process of a semiconductor can be processed under atmospheric pressure and the productivity can be spectacularly improved because a process for a large diameter is possible.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a sectional view in a moving direction of a plate around process spaces.

Fig. 2 is a vertical sectional view in a moving direction of a plate around process spaces.

- Fig. 3 is a sectional view of a device which is different in a pressure control method.
- Fig. 4 is a perspective view of a supply portion of a microwave.
- Fig. 5 is a sectional view of a device adopting an isolated supply.
- 5 Fig. 6 is a conceptual diagram of process spaces in isolated-supplying.
 - Fig. 7 is a cross-sectional view of a clustering device.
 - Fig. 8 is a perspective view of a clustering device.
 - Fig. 9 is a cross-sectional view of a continuous processing device introducing a water removal mechanism.
- 10 Fig. 10 is a cross-sectional view of a device in which a simultaneous process of both sides is possible.

[Description of the code]

100 chamber wall

- 101 plasma generated portion
- 15 102 plate (stage)
 - 103 plasma excited portion
 - 104 transporting device
 - 200 chamber side wall
 - 300 gas introduction truck (down side seal gas supply)
- 20 301 gas introduction truck (up side seal gas supply)
 - 400 H-side slot antenna
 - 401 slot
 - 402 homogenization line
 - 403 plasma excited portion

| | 404 homogenization line side wall |
|----|--|
| | 405 axis |
| | 500 supply system (dissociation gas) |
| | 501 supply system (non-dissociation gas) |
| 5 | 600 plasma irradiation surface |
| | 601 plasma penetration region bound |
| | 602 gas flow bound |
| | 603 plate surface |
| | 604 gas moving direction |
| 10 | 605 plasma penetration region |
| | 606 dissociation gas flow |
| | 607 non-dissociation gas flow |
| | 700 chamber 1 |
| | 701 chamber 2 |
| 15 | 702 chamber 3 |
| | 703 auxiliary 1 |
| | 704 auxiliary 2 |
| | 705 auxiliary 3 |
| | 706 isolation wall |
| 20 | 707 exhaust outlet |
| | 708 emission outlet |
| | 709 plate moving direction |
| | 900 water removal mechanism |
| | 901 heating portion at the forefront |

902 heating portion at the backmost

903 continuous heating portion

1000 chamber for simultaneous process of both sides

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公閱番号 特開2001-93871 (P2001-93871A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

| (21)出願番号 | † | 顧平11~309808 | (71)出願人 000205041 大見 忠弘 | | |
|-------------|--------------|-------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | | | 水箱 水桶未 水桶查審 | R項の数33 書面 | (全13頁) |
| H05H | 1/30 | | H 0 1 L 21/302 | В | |
| *** | 21/3065 | | H 0 5 H 1/30 | | |
| H01L | | | H 0 1 L 21/205 | | 5 F O 4 5 |
| B 2 3 K | | 5 0 4 | B 2 3 K 10/00 | 504 | 5 F O O 4 |
| HO1L | - | 6 4 5 | H 0 1 L 21/304 | 645C | 4E001 |
| (51)Int.Cl. | 01/004 | 識別記号 | FI | 5~ | 73-1*(参考) |

(22)出顧日

平成11年9月24日(1999.9.24)

官城県仙台市青葉区米ケ袋2-1-17-

301

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市脊葉区米ヶ袋2の1の17の

301

(72)発明者 篠原 壽邦

宫城県仙台市青葉区荒巻字青葉05東北大学

大学院工学研究科電子工学科内

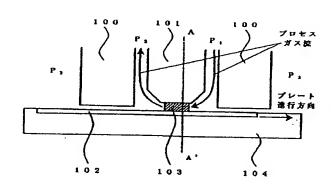
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブラズマ加工装置、製造工程およびそのデバイス

(57)【要約】

【課題】現在の半導体プロセスはその半数以上が減圧装 置であり、また洗浄・露光装置等は大気圧でしかプロセ スを行えない。大気圧で動作する装置と減圧下で動作す る装置とのインターフェイスを柔軟に構成することは不 可能であり、これがボトルネックとなり効率的なプロセ スに限界がある。

【解決手段】マイクロ波を用いて高密度のラジカルを含 むプラズマを線状に形成し、ダメージフリーかつ高速な 成膜・エッチング等を行い、連続的なウエハ等の加工を 実現する。また、略々大気圧動作としガス流によるプロ セス空間等の隔離を行うことでロードロックが不必要と なり、直接成膜・CVD・エッチング・平坦化・洗浄等 のプロセスがガスの切り替えだけで可能なことから大半 のプロセスを大気圧で行え、効率的なプロセスが可能と なる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波を用いて線状のプラズマを形成し、加工物表面を前記線状プラズマに水平に保ちつつ、加工物およびプラズマの相対位置を移動しつつ加工物の表面加工を行なうことを特徴とするプラズマ加工装置。

【請求項2】 前記電磁波がマイクロ波であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項3】 前記電磁波がレーザであることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項4】 動作圧力が0.1mTorr以上であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項5】 動作圧力が略々大気圧であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項6】 酸素、窒素、アンモニア、水素およびフッ素のうち少なくとも一つと希ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面に直接成膜を行なうことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項7】 原料ガスおよび水素、酸素、窒素のうち 少なくとも一つと希ガスの混合ガスを用いたプラズマに より、加工物表面にCVD成膜を行なうことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項8】 原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと希釈ガスの混合ガスを用いたブラズマにより、加工物表面のエッチングを行なうことを特徴とする請求項1に記載のブラズマ加工装置。

【請求項9】 原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと希釈ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面の洗浄および金属面の平坦化のうち少なくとも1つを行なうことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項10】希釈ガスおよび水素の混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面の平坦化、自然酸化膜除去および水素終端のうち少なくとも1つを行なうことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項11】原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと希釈ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工装置のクリーニングを行なうことを特徴とする 請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項12】前記希釈ガスが、He・Ne・Ar・KrおよびXeのうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項6から11に記載のプラズマ加工装置。

【請求項13】前記原料ガスが、Six Hy、SiHx Clyおよび有機金属ガスのうち少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項7に記載のプラズマ加工装置。

【請求項14】前記原料ガスが、NF3・フロロカーボン・SF6・COxのうち少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項8および11に記載のプラズマ加工装置。

【請求項15】前記原料ガスが、ハロゲン系元素を含有 50

することを特徴とする請求項8および9に記載のプラズ マ加工装置。

【請求項16】前記ハロゲンガスが塩素および臭素であることを特徴とする請求項15に記載のプラズマ加工装置。

【請求項17】前記原料ガスが、SixHyおよびSi HxClyのうち少なくとも一つを含むことを特徴とす る請求項10に記載のプラズマ加工装置。

【請求項18】前記電磁波の放射面幅を変化させることにより実効的なプロセス速度を制御すること特徴とする 請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項19】前記加工物と装置間のギャップに粘性流を形成することにより気密シールを行なうことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項20】前記加工物が一体に移動するステージに 固定されていることを特徴とする請求項1に記載のプラ ズマ加工装置。

【請求項21】前記マイクロ波がプラズマへの放射面全面において略々同位相で供給されることを特徴とする請求項2に記載のプラズマ加工装置。

【請求項22】前記加工物の搬送装置の部材表面に耐腐 食性の高い保護膜形成を行っていることを特徴とする請 求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項23】 請求項6から11に記載のプラズマ加工装置を少なくとも2つ以上連結し、複数の工程を連続的に処理することを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項24】 水分除去機構が連結されていることを 特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項25】 装置内の接ガス部が50℃から250 ℃に加熱されていることを特徴とする請求項1に記載の プラズマ加工装置。

【請求項26】 前記加工物の形状がプレートであることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置

【請求項27】 前記加工物の少なくとも一部は半導体であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項28】 前記加工物の少なくとも一部はシリコンであることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項29】 前記加工物の少なくとも一部はガラス 基板であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ 加工装置。

【請求項30】 前記加工物の少なくとも一部は樹脂基板であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ加工装置。

【請求項31】 電磁波により励起されたプラズマにおいて、プラズマ形成部に少なくとも2層以上からなるガス層流を形成し、各ガス流に供給するガス種を選択することにより、原料ガスの解離および励起を制御すること

を特徴とするプラズマ加工装置。

【請求項32】 請求項6から11、23から25および28に記載のプラズマ加工装置により加工物の少なくとも一部を加工することを特徴とする製造工程。

【請求項33】 請求項6から11、23から25および28に記載のプラズマ加工装置により少なくとも一部を加工したことを特徴とするデバイス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマ加工装置およびデバイスの製造工程に係る。より詳細には、成膜・エッチング・平坦化・洗浄・水素終端等のプロセスに関して、特にマイクロ波やレーザを用いて励起した線状の超高密度プラズマを用いた連続加工装置、これを用いたデバイスの製造工程に適応して好適である。

[0002]

()

【従来の技術】近年の半導体デバイスは微細化が進み、それに伴いプロセスにおける平坦化が必須となっている。現在この平坦化のプロセスはCMP(Chemical Mechanical Polishing)が多用されているが、均一性の確保、使用している研磨砥粒の再生や高濃度薬液の処理など問題点が多い。また、パーティクルの制御が重要な半導体プロセスにあっては、CMPのみを別エリアに隔離するといったことも必要となっている。

【0003】また、大気にウエハ表面を曝す現状のプロセスでは、表面の自然酸化膜制御が重要である。とくに高濃度ドープされたSi表面、金属表面等は極めて容易に酸化される。この自然酸化膜は、ゲート酸化時の酸化膜特性の劣化・コンタクト抵抗の上昇・配線抵抗の上昇 30など様々なデバイス性能劣化の原因となる。

【0004】Si表面のラフネスは、デバイスの性能揺らぎに直接影響する要因の一つである。原子オーダーでフラットな表面を得ることは難しく、CMPに加え犠牲酸化を繰り返し行なわなければならない。したがって、必ず800℃程度以上かつ長時間の熱処理が必要となってしまう。また、水素を用いた平坦化処理も実用化されているが、やはり900℃を超える長時間の高温工程のため、同様の問題を抱えている。

【0005】現在洗浄工程はウエットプロセスを用いて 40 行なわれている。半導体製造においては、発生する汚染物は極めて微量であることが多いものの、それを除去する為に、大量の超純水と薬液を消費している。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】現在用いられているプラズマ装置を用いても平坦化や洗浄・自然酸化膜除去・水素終端といった工程を行なうことは可能である。しかしながら、一般的に使用されているプラズマは、動作圧力が数mTorrから数Torrであり、プラズマ密度は高い場合で10¹² 1/cm³程度しか得られず、こ

の時に得られる加工速度は、たかだか数nm/minから数 $\mu m/min$ 程度である。

【0007】また、多くのプラズマ装置は低圧で動作する為、真空引きおよび大気開放を行なわなければならず、ロードロック機構も必要である。したがって、それぞれのプロセスは隔離された空間を移動しながら、逐次的に行われざるおえない。

【0008】これに対し、線状のプラズマを形成し、連続的にウエハを移動しながらプロセスを行なえば連続処理が可能であるが、例えば300mm×300mmのプレートを1枚1分で連続処理するとすると、1mm幅の加工を0.2 secで完了しなくてはならず(すなわち、仮に1 μ m深さの加工を行なうとすると、加工速度が300 μ m/min)、従来のプラズマ装置に比べて数桁高い加工速度が要求される。

【0009】一方、高圧のプラズマ装置としては高周波を用いた平行平板型の連続処理装置やマイクロ波を用いた拡散型の加工装置があるが、高周波の場合は均一性よくプラズマを励起するための電気的な設計が困難でかつ周辺回路が大型であり、かつ密度も比較的小さいプラズマしか得られない。従来のマイクロ波励起を行なっている装置は、励起されている部位では確かに高密度のプラズマが得られるものの均一にする為に必要な拡散距離を必要とする為に装置が大型化し、プラズマ中のイオンやラジカルも大気圧での頻繁な衝突を繰り返した後にプレートに到達するため、実際の加工に使用される部位ではイオンやラジカル密度が著しく減少してしまう。

【0010】このような連続行程を実現するために加工 速度を数桁向上させるためには、プレート表面近傍で高 密度のプラズマを線状に形成する事が必要不可欠であ る。

【課題を解決するための手段】

【0011】本発明のプラズマ加工装置は、電磁波を用いて線状のプラズマを形成し、加工物表面を前記線状プラズマに水平に保ちつつ、加工物およびプラズマの相対位置を連続的に移動しつつ加工物の表面加工を行なう。

【0012】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、前記電磁波がマイクロ波である。

【0013】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、前記電磁波がレーザである。

【0014】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、動作圧力が0.1mTorr以上である。

【0015】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、動作圧力が略々大気圧である。

【0016】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、酸素、窒素、アンモニア、水素およびフッ素のうち少なくとも一つと希ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面に直接成膜を行なう。

【0017】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、原料ガスおよび水素、酸素、窒素のうち少なくとも

一つと希ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工 物表面にCVD成膜を行なう。

【0018】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと 希釈ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表 面のエッチングを行なう。

【0019】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと希釈ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面の洗浄および金属面の平坦化のうち少なくとも1つを 10 行なう。

【0020】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、希釈ガスおよび水素の混合ガスを用いたプラズマにより、加工物表面の平坦化、自然酸化膜除去および水素終端のうち少なくとも1つを行なう。

【0021】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、原料ガスおよび水素、酸素のうち少なくとも一つと 希釈ガスの混合ガスを用いたプラズマにより、加工装置 のクリーニングを行なう。

【0022】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、希釈ガスが、He・Ne・Ar・KrおよびXeのうち少なくとも一つを含む。

【0023】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、CVDの原料ガスが、SixHy、SiHxClyおよび有機金属ガスのうち少なくとも一つを含有する。 【0024】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、エッチングおよびチャンバクリーニングの原料ガスが、NF3・フロロカーボン・SF6・COxのうち少なくとも一つを含有する。

【0025】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、エッチング、洗浄および金属平坦化における原料ガスが、ハロゲン系元素を含有する。

【0026】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、エッチング、洗浄および金属平坦化において使用されるハロゲンガスが塩素および臭素である。

【0027】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、平坦化に使用される原料ガスが、SixHyおよびSiHxClyのうち少なくとも一つを含む。

【0028】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、電磁波の放射面幅を変化させることにより実効的な 40 プロセス速度を制御する。

【0029】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物と装置間のギャップに粘性流を形成することにより気密シールを行なう。

【0030】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物が一体に移動するステージに固定されている。

【0031】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、マイクロ波がプラズマへの放射面全面において略々同位相で供給される。

【0032】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の搬送装置の部材表面に耐腐食性の高い保護 膜形成を行っている。

【0033】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、請求項6から11に記載のプラズマ加工装置を少なくとも2つ以上連結し、複数の工程を連続的に処理する。

【0034】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、水分除去機構が連結されている。

【0035】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、装置内の接ガス部が50℃から250℃に加熱されている。

【0036】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の形状がプレートである。

【0037】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の少なくとも一部は半導体である。

【0038】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の少なくとも一部はシリコンである。

【0039】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の少なくとも一部はガラス基板である。

【0040】本発明のプラズマ加工装置の一形態として、加工物の少なくとも一部は樹脂基板である。

【0041】本発明の電磁波により励起されるプラズマを用いたプラズマ加工装置は、プラズマ形成部に少なくとも2層以上からなるガス層流を形成し、各ガス流に供給するガス種を選択することにより、原料ガスの解離および励起を制御する。

【0042】本発明のデバイスの製造工程は、請求項6から11、23から25および28に記載のプラズマ加工装置により少なくとも一部を加工する。

【0043】本発明のデバイスは、請求項6から11、 23から25および28に記載のプラズマ加工装置によ り少なくとも一部を加工される。

【発明の実施の形態】

【0044】例えば大気圧の場合、気体分子の密度は1 020 分子/cm3程度である。イオン化する気体分子 の割合が 1 万分の 1 であるとすると、プラズマ密度は 1 0¹⁶ イオン/cm³ 程度、さらにラジカルの割合は数 %程度であることから、ラジカル密度1018 ラジカル /cm³程度という、桁違いの高密度プラズマが形成で きる。すなわちこの超高密度プラズマを用いることで、 従来のプラズマプロセスに比べ加工速度を2から3桁向 上することが可能となり、例えば数μmの加工が必要な 場合も数百msec程度の処理時間でプロセスが終了す る。例えば300mmウエハ相当面積のプレートの加工 を1工程数秒から数十秒で処理することも可能である。 【0045】また、高圧で動作させると、プレート周辺 の気流を制御することで外部からの汚染や反応生成物の 逆流を完全に防ぐことが可能になり、プロセス空間を完 全に密閉する必要性がなくなる。その際、外界との分離

50

は気流制御(エアカーテン)で行なうことが可能である 為、真空引きおよび大気開放の時間が短縮され、ロード ロック機構も必要なくなる。これにより、従来全く不可 能であった流れ作業(キャタビラ・ベルト・ローラー等 を用いた搬送路に複数のプロセスを行なうチャンパを隣 接させ、連続的に加工を行なう) によるプレートの加工 が可能となる。

【0046】さらに連続した工程を連続的に処理できる ことから、隣接して複数のプロセス装置を配置すること で、一つの工程が終わる前に次の工程を開始することが 10 出来、プロセス時間の短縮が可能となる。この場合、各 工程での加工速度を全て同一に揃える必要がある。たと えば、加工速度が遅いものは、プラズマへの投入エネル ギを増しプラズマ密度をより高密度にするといった対策 のほか、同一のプロセスを行なうチャンパを複数直列に 配置することで対応できる。さらには、プラズマ形成領 域のプレート進行方向の線幅を可変にすることで、実効 的なプロセス時間を変化させることが可能であるため、 プロセス条件を変えることなく実効的なプロセス速度を 調節することも可能である。

【0047】本発明で用いるプラズマは、主としてマイ クロ波によって励起される。マイクロ波とは、周波数が 数百MHzから数十GHzの電磁波である。これらの放 電は電磁波励起である為、例えば絶縁膜を介してもプラ ズマを励起することが可能であり、またより高い周波数 で励起することでプラズマからのイオンの照射エネルギ を数e V以下に低減することができ、チャンバを構成す る材料からのスパッタリングによる汚染が抑制できる。 仮に高周波を用いた場合、励起線幅を変えると系のイン ピーダンスが変化してしまい電源回路内部にインピーダ 30 ンスを能動的に変更する機構が必要である。しかしなが らマイクロ波の場合は、例えばスロットの幅を変更する だけで線幅の変更が可能であり、それに伴う電源回路構 成の変更は必要ない。

【実施例1】

{ }

【0048】以下、図面等を用いて本発明の実施形態の 一例について説明する。

【0049】図1は、本装置のプレート進行方向断面概 略図である。プラズマ励起部103はチャンバ壁100 および搬送装置104のギャップによって、外部雰囲気 との遮断が行なわれている。このとき各部位の圧力を $P_3 > P_1 > P_2$

と設定する事で、チャンバ壁100および搬送装置10 4のギャップには、粘性流を形成する事が可能であり、 プロセスガスのチャンバ外部への漏洩を防ぐ事ができ る。この漏洩防止の効果を高めるためには、チャンバ壁 100および搬送装置104間の流れが層流である事が 望ましい。

【0050】また、装置各部の構造を決定すると、各ギ ヤップのコンダクタンスが一意に決定される事から、P 50

ι・P2・P3の圧力を決定すれば、プラズマ発生部1 01および搬送装置104間すなわちプラズマ励起部へ の流量およびチャンバ壁100および搬送装置104間 すなわち外部への漏洩流量を設定する事ができる。よっ て、本装置は圧力を規定する機構さえあれば、ガス流量 を規定する事が可能である。このことにより、より簡便 な装置として実現したい場合は、圧力のみを制御すれば よく、流量計を必要としない。当然ながら、流量計を使 用しても任意の流量が得られることは言うまでもない。

【0051】本装置の図1におけるA-A '断面概略図 を図2に示す。102は、プロセスが行なわれるプレー トを指す。仮にこのプレートが例えばシリコンウエハの ようにスリップ等の発生が懸念される場合、また加熱等 を行なう際の均一性を向上したいといった場合は、プレ ートより大きいステージ上にブレートを設置して、ステ ージごと搬送装置104によって搬送することにより、 プレートへのダメージを防止し、均一性の高いプロセス を行なう事ができる。

【0052】方形でないプレートを用いると、チャンバ 壁100および搬送装置104間でのシール特性がプレ ート形状を反映して変化し、プロセス空間の圧力変動が 生じる。したがって、プレート102および搬送装置1 04のプロセス面とチャンパ壁100の間隔が等しくな るように、プレート102が搬送装置104に埋没する ような構造をとることが望ましい。現在多用されている ような円形のシリコンウエハ等を用いる場合は、ステー ジにシリコンウエハと同程度の半径を持ち、シリコンウ エハの厚みと略々同じ深さの溝を形成し、ウエハ表面と ステージ表面高さをそろえる事で、エッジ部におけるプ ロセスの均一性を高めることができる。

【0053】なお、ステージを用いかつ加熱等を行なう 際はプレート全面での熱の均一性の確保が重要である。 そのためには、ステージにおいて少なくともウエハに接 する部位の材質には熱伝導性の高い材質を使用すること が望ましい。絶縁物であればAIN・AL2 〇3 が望ま UV.

【0054】また、高圧で使用する際はプレート裏面を 真空引きすることにより密着性を確保することが望まし い。この際に、微量でもよいがプロセスもしくはシール ガスを吸引することでプレート裏面に吸着した水分のプ ロセス空間への拡散を防止する事ができる。

【0055】図1のような圧力制御を行なうと、プロセ スガスが外部に漏洩することは無くなるが、プロセスガ スへ外部雰囲気の気体が混入してしまうため、チャンバ 外部も髙清浄雰囲気にする必要がある。これに対し、図 3のような構造を採用し、圧力が

 $P_4 > P_3$

 $P_4 > P_1 > P_2$

を満たすように圧力を設定する事で、ガス導入路300 および301から吹き出すガスにより、シールが可能に C. Buck

なる。ガス導入路301から吹き出すガスの一部はプラズマ103に直接供給されるため、プロセスのキャリアガスとすることが望ましい。一方、ガス導入路300から吹き出すガスは、特に粘性流でガスが供給されている場合はプラズマ部103には到達しないためプロセスに関係無く、例えば高純度のN2等を用いても良い。

【0056】なお、本装置はマイクロ波で高密度プラズマが形成できる0.1 Torr以上の圧力で動作させることが可能であるが、低圧の場合はガス流が粘性流や分子流となることから異なった分離方法等が必要になる。しかしながら、成膜する膜の厚みが薄い場合や真空トンネル搬送などを採用したラインにおいては低圧動作での使用が望ましい場合がある。

【0057】(電磁波による線状の励起方式)マイクロ波を用いて線状のプラズマを形成するには、図4のような構造を例えば図3の101の内部に形成する。本構造は、H面スロットアンテナ400には、H面スロットアンテナ400には、均一化線路402との間にスロットアレイが形成されている。スロットアレイは管内波長の1/2のピッチで導波管中心線405より左右に交互に配置されたスロット401により構成されている。このスロットアレイより放出される位相のそろったマイクロ波が均一化線路404に供給される。本事例ではスロット401の長軸が導波管中心線405に対し平行に設置されているが、スロット401が導波管中心線405に対し平行に設置されているが、スロット401が導波管中心線405に対し傾斜していてもよい。

【0058】H面スロットアンテナ400は、位相のそろったマイクロ波を線状に放出できる構造で代用する事が可能である。E面アンテナをはじめ、円形導波管・同動導波管等に形成されたスロットアレイでも同様の効果を得る事が可能である。また、線状プラズマの長軸方向長さが比較的短い場合は、ホーンアンテナ等も使用可能である。H面スロットアンテナ400への給電は、T字分岐のほか直管接続が可能である。その他の構造を採用した場合は、同軸導波管変換器、円形一矩形導波管変換器等を用いて接続が行なわれる。進行波を利用した系も可能であるが、給電効率等を考慮すると終端を短絡し、チューナ等を利用して共振系として利用する事が望ましい。

【0059】均一化線路402は、スロットアレイより放出された位相のそろったマイクロ波を利用して、空間的により均一化したマイクロ波の波面を形成するための平行平板線路(実用上は中心線405方向を長軸とする扁平矩形導波管)である。この線路により各スロット401から離散的に放出されたマイクロ波が均一化され、中心線405方向により均一な強度を持つ波面が形成される。このような効果を得る場合、特に共振系で設計した場合は、均一化線路404の紙面縦方向の高さを均一化線路402の管内波長(扁平矩形導波管のため、近似50

的に均一化線路402内部の誘電率を考慮した自由空間 波長でもよい。)の半波長の整数倍の高さとすることが 望ましい。このようにすることで、均一化線路402縦 方向の共振条件が満たされることとなり、効率のよい励 起が可能となる。

【0060】均一化線路402で均一化されたマイクロ 抜はスリット403からプラズマに放出される。スリット403の幅を可変にすることで実効的なプロセス速度 を変化させることができる。

【0061】なお、圧力が高い場合は、プラズマの拡散の効果が得られないため、形成されるプラズマの形状がマイクロ波の強度に強く相関する。したがって、図5のように均一な放電が可能な構成をとることが望ましい。一方、動作圧力が低い場合はプラズマの拡散が期待できるため、均一化線路が無くても同様の効果を得ることができる。また、ホーンアンテナのように単独で均一な波面が形成できる場合も、同様に均一化線路が無くてもよい。ホーンアンテナの場合に励起幅を偏向する場合は、アンテナ前面にスリットを形成すれば良い。

【0062】プラズマの供給系全てに共通して、マイクロ波放出面までの経路で放電が起きてしまうと放電部でマイクロ波が消費されてしまう。不必要な部位での放電を防止するために、経路に放電しにくいSF6等のガスを充填する、真空引きもしくは加圧して放電しにくい圧力に保つ、誘電体を充填するといった手法が用いられる。誘電体を充填する場合は、マイクロ波の伝搬経路であるため損失の少ないSiO2(熱伝導率:~1.4 [W/m・K])・Al2O3(熱伝導率:~10[W/m・K])・AlN(熱伝導率:~160[W/m・K])等を用いることが望ましい。また、特にプラズマとの接面部は、イオン照射やラジカルに曝されかつ高温になるため熱伝導性の高いAlNが望ましい。

【0063】なお、マイクロ波と同様に低ダメージのプロセスが行なえ、比較的簡便な装置構成でかつ高密度プラズマを得ることができる励起源としてレーザが考えられる。レーザの場合周波数が極めて高いためマイクロ波に見られるようプラズマからの反射は考慮しなくても良い。しかしながら、焦点面(失際には線状の形状となる)をウエハ表面より適宜離れた位置に即立せること

る)をウエハ表面より適宜離れた位置に設定することで、焦点面近傍のプラズマ温度の高い励起部とその周辺のプラズマの拡散領域を形成することができ、マイクロ波と同様の扱いが可能となる。レーザを線状かつ均一に集光することは、透過屈折系や反射屈折系を組み合わせた光学系を用いることで容易に実現可能である。なお、使用できるレーザとしては、高出力の得られる炭酸ガスレーザ、YAGレーザをはじめとする固体レーザ、エキシマレーザやCu蒸気レーザ等があげられる。特に炭酸ガスレーザは光学系が組みやすく、高出力でかつ扱いも容易なため好ましい。

【0064】(複数種のガスの分離供給)マイクロ波を

. .

用いたプラズマ励起を行なう際、カットオフ密度より電子密度が高くなると、マイクロ波はプラズマにより反射されプラズマ中を伝播できなくなる。このときプラズマの表面よりマイクロ波の侵入長であるスキンデブス $\delta = (2/\omega_{\mu}\sigma)^{-1/2}$

の数倍の深さの領域でプラズマの励起が行なわれている。ωはマイクロ波の角周波数、μは透磁率、σはプラズマの導電率である。

【0065】仮に、カットオフ密度より電子密度が低いすなわちマイクロ波がプラズマ中を伝搬できる条件を選択すると、プレートにマイクロ波が照射されプレートの異常加熱が発生し、プレートやチャンパ壁からの反射波により定在波が生じプラズマが不均一になる、効率よく励起されない等の問題が生じる。したがって、高効率かつ均一なプロセスを行なうためには、カットオフモードを用いたプロセスを行なうことになるが、その際δ深さ以外の部位にもプラズマは形成されるがこれは拡散によるものであり、特に電子温度は励起部位に比べて低くなる。

【0066】一般的に希ガス以外のガスを用いてプラズ 20 マ励起を行なうと電子密度が低下する傾向がある。また プロセスによっては解離が進まない方が好ましいガスが ある。すなわち安定したプラズマを得るためには励起部 に希ガスが存在することが望ましく、解離を防止したい ガスを安定供給するには励起部を避けて供給することが 望ましい。

【0067】図5は、このような分離供給を可能とする装置の断面図である。希ガスおよび解離を促進した方がよいガスを供給系500から、解離を防止したいガスを501より供給する。供給系500および供給系501さらには供給系301の構造およびガス流量を適当に決定することにより、プラズマ励起部103に対して積層化した層流構造を形成する事ができる。

【0068】積層化した層流構造をもつプラズマ励起部 103の詳細を図6に示す。プラズマ放射面600から 放出されたマイクロ波はスキンデプスの深さ侵入した部 位601で1/e (≒0.368) 倍の強度となり、指 数関数的に減衰していく。したがって、スキンデプスの 数倍の距離プラズマ放射面600から離れるとマイクロ 波によるプラズマの励起は無視できる。これ以上はなれ た領域のプラズマは拡散プラズマであり、電子温度が低 くガス分子を解離しにくい。供給系500から供給され たガス流605と供給系501および供給系301から 供給されたガス流607との境界602をマイクロ波が 侵入している領域605よりより遠い位置に設定するこ とでガス流607内に含有するガス分子は解離されるこ となくプレート表面603上を移動していく。特にガス 流606およびガス流607が層流である場合は、ガス 流606およびガス流607に含有されるガス分子の交 換が抑制されるため非常に高い分離効果が期待できる。

【0069】例えばCVDの場合は、ガス流606を希ガスとし、ガス流607を各種原料ガスや水素、酸素、窒素等の添加ガスとする事が望ましい。特に半導体や金属のCVDを行なう場合は、仮にガス流606側に原料ガスが含まれるとプラズマ放射面600に半導体や金属が成膜されマイクロ波を吸収・反射してしまい、マイクロ波が有効に入射しなくなりプラズマが励起できなくなる。したがって、特にSiエピタキシャル成長、各種SiO2膜形成、金属酶脱形成、金属酸化および窒化膜形成、高・強誘電体形成字に使用されるSix Hy、SiHx Cly および有機金属ガスなどといった解離が起こりやすいガスはガス流607に含有させるべきである。

【0070】また、有機系の基を持つ原料ガスは、成膜時に各種基の効果により被覆性が改善されるなどの効果を持つため、解離が促進されないことでより高品質な成膜が可能となる。なお、希釈ガスは化学的反応性の低い希ガスが望ましいが、ガス種によりプラズマの状態や生成ラジカル種等が異なるため、原料ガスやプロセスに合わせてHe、Ne、Ar、KrおよびXeを場合によっては数種混合なども含めて適宜選択すればよい。

【0071】また、RIE等ではガスの機能に応じた供給分離が必要となる。たとえばC4F8/CO/O2/希ガスの系を用いる場合、Siとその他の物質の選択比を決定するラジカルはC-C結合を持ったC-CFxであり、CFx系のラジカルまでには解離しない方がよい。したがって解離を防止し、プラズマを安定化させるためにC4F8/O2はガス流607側に、またCを供給するために解離が促進された方がよいCOと希釈ガスの希ガスはガス流606側に供給することで選択比の高いエッチングを実現するプラズマを形成する事ができる。この他にもフロロカーボン、塩素・臭素系等のハロゲン化物、CO2、SF6等の原料ガスを分離して供給することでより高精度の加工が可能となる。

【0072】また、Siの平坦化処理を行なう際には、エッチングをたとえば希ガスで希釈した水素で行なうが、プロセスガスにSix HyやSiHx Clyを微量 添加し、競合反応とすることで平坦化の効果を向上することができる。このような場合の添加ガスもガス流607側に供給することでプラズマ放射面600への成膜を防止することができる。

【0073】同じガスを使用する場合でもその用途により導入経路を変化させることで異なる効果が得られる場合がある。例えば直接酸化や直接窒化を行なう場合、酸素や窒素、水素、アンモニア、フッ素等のガスをどちらに供給するかにより生成されるラジカル等は変化する。仮にこれらのガスを解離しにくいガス流607に供給した場合でもラジカルは形成される。この時ラジカルが形成される主な過程はマイクロ波によって励起された希ガスのイオン・ラジカルとの衝突等による間接的な過程であり、一般的にマイクロ波により直接励起されたラジカ

ルとはラジカル種・密度とも異なる。すなわち、導入経路により複数の反応雰囲気が実現できるため、成膜速度・膜質等の異なる成膜が実現できる。

【0074】なお、ある特定の分子間衝突で効率よく励起されるラジカル・イオン等がある場合は、励起分子を607に供給することで励起分子を効率的に励起し、被励起分子はマイクロ波による励起を最小限にでき、効果的に目的のラジカル・イオン等が形成できる。たとえば直接酸化を行う際に606に希釈ガスであるKrに微量のHeを添加したガスを、607に原料ガスである酸素をKrで希釈したガスを流すことにより、Kr励起では生成しにくい酸素ラジカルが形成でき異なった膜質や成膜速度を得ることができる。これは水素終端等のプロセスでも同様の議論が可能であり、対象となる材料と加工結果に合わせてガスの供給形態を決定することでより選択性や膜質等の特性を向上することが可能である。

【0075】いずれのプロセスにおいても特に高圧でのプロセスでは平均自由行程が短いためプレート表面に対するイオン照射が無視でき、ダメージフリーのプロセスが可能である。しかしながら、低圧で平均自由行程が無視できずイオン照射によるダメージが問題となる場合は、KrやXeといったより質量かつ原子半径の大きい希ガスを用いることでダメージを軽減できる。

()

【0076】 (表面処理) これらのプロセスを可能とす

る本実施例において、水分吸着を防止したい部位、高濃度のラジカルに曝される可能性のある装置表面は全て従来のSUS316L材にアルミニウムを (~4.16%) 添加した高濃度アルミニウム添加ステンレスを用いて形成し、10%水素添加Arに1ppmの水分を添加した酸化還元競合雰囲気おいて900℃に昇温することで、表面の非常に安定な酸化アルミニウム不働態膜を形成した。これにより、腐食性の高い塩素系ガスやフッタスに対して、また高密度プラズマにより形成される高濃度ラジカルに対しても優れた耐腐食性があり、H2やNF3等を用いたチャンバクリーニングを行なってもプレートへの金属汚染等が全く発生しない。更には、水分脱離特性に優れかつ触媒性が低いことから、水分に極めて敏感に反応するシラン等のガスも変質することなくプロセス空間に供給される。

【0077】なお、水分脱離特性の高いCr2O3保護膜、アルミニウムーマグネシウム合金上の弗化アルミニウムおよび弗化マグネシウム混合保護膜、Niメッキ表面の弗化ニッケル保護膜等を加工性、耐ラジカル性、水分吸着特性、触媒性等を考慮して適宜材料を選択し、保護膜形成を行なうことで信頼性の高い装置とすることができる。主な保護膜の組成、形成条件等の一例について示す。

【表1】

| 保護膜 組成 | Cr.O. | FeF. | AlF, MgF, | NIF. |
|-------------|-------|-------|--------------|---------------------|
| 主众母村 | នបន | sus | Al-Mg系 合金 | 任意 (Niメッキ 表面) |
| 形成温度 [℃] | 500 | 2 2 0 | 3 5 0 | 3 5 0 |

| 形成雰囲気 | 不括性ガス H: 10% H:O 100ppm | F, | F, | F _z |
|-------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 停後 | オゾンおよび 酸素ラジカル 外に適応可能 | ファ素系ガス に対する耐腐 食性が高い | 装置の軽量化 が可能 水素外に適応 可能 | 母材に対する 制限が少ない 水素外に適応 可能 |

【0078】(複数プロセスの連続化)本特許のような装置構成を採用すると、複数プロセスをコンパクトに集積化することが容易に可能である。図7にその断面図を示し、図8にその斜視図を示す。なお、図8は隔離壁706を省略してある。700から702は、図1または図3または図5のような構造を内部に含むチャンパ単体である。これにヒータ等の補機を含む703から705が付属している。

【0079】プレートを過熱する際、不均一な加熱がスリップ等の発生を誘発する場合はプロセス部(プラズマ励起部103とプレートとの接面)以外の場所も均一な温度に保たれる必要がある。したがって、709方向に

進行してきたプレートが全て703の加熱範囲に入ったところで703での加熱シーケンスを開始するとともに、プレート全面のプロセスが終了するまでは705による加熱を行ない終了とともにプレート全面で均一に冷却、放熱もしくは加熱停止シーケンスを開始することが望ましい。特に700、701および702で行なわれるプロセス温度が異なる場合は図7のような構成が望ましい。場合によっては、プレートと一体に移動するステージに加熱機構を持たせて703等での加熱を行なわなくてもよい。この場合は、各段でのプロセス温度が異なっていても問題ないため、略々プレート進行方向長さ程度にまで単体チャンバの設置間隔を狭める事ができる。

【0080】例えば図5のようにプロセス雰囲気とチャンパ外部の分離が行なわれていても、単体チャンパ間搬送中に仮に大気にプレート表面が曝されると、1秒後には平行吸着水分量に近い水分が大気からプレート表面に付着してしまい、プロセス雰囲気に水分を持ちこんでしまう。したがって図7には隔離壁706が導入されている。これにより単体チャンパ間搬送中のウエハへの水分吸着は防止できる。なお、大気圧近傍の圧力より低圧で動作させる場合は、隔離壁706は必須であり、かつ装置最前部および最後部にロードロック機構が必要となる。

【0081】また、排気ロ707から出てくるガスは純度が高く高清浄なパージガスであるため、容易に再生利用可能である。結果的にクラスタ装置の両端の排出ロ708のみでガスが外部に放出されるため、パージガスの消費量を低減することができる。

()

()

【0082】本装置においては最初にプレートが導入されてきた時にプレート表面に吸着してきた水分等を除去する機構が設けられていない。しかしながら、最初の工程を行なう700が、プラズマを用いた水分除去や酸化膜除去・剥離または洗浄等のプロセスを行なっている際にはこのような構成で十分である。

【0083】初期に非プラズマでの水分除去が必要な場合の構成例を図9に示す。水分除去機構900は例えばランプ照射を用いて、プレート表面の水分を除去する。 【Rランプなどを用いてもよいが、ランプ照射によるプレートの加熱等が問題となる場合は、表面水分のみを除去する事が可能であるエキシマレーザ等を利用すればよい。また、水分除去機構900を設けなくてもプレート導入口からチャンパ700まで適当な距離を取り、プレートを加熱することで水分を脱離させ700から流れてくる高純度パージガスに水分を吸収させるという手法も可能である。

【0084】図9は加熱系に関する構造も提案している。複数のチャンパで同じプロセス温度による処理が可能な場合は、903のように連続して全領域を加熱すればよい。その際には、プレート全面での均一加熱を可能とするため、昇温降温可能な加熱部901および902を最前部および最後部にそれぞれ設置することで、スリップ・面内歪等を起こさない加熱が可能となる。

【0085】(両面同時加工)これらの手法ではプレート上面の水分除去が可能である。しかしながら前述のようなプレート下部からの水分拡散防止が難しい場合は、図10のような構成を採用する。チャンパ1000は、プラズマ励起部をプレート102に対して上下対称に有している。これにプレート102を通過させることにより、プレート両面の水分除去が同時に可能である。

【0086】この手法は、プレート両面で水分除去や酸化膜除去・剥離または洗浄等が必要な際に有効であり、 適宜上面加工のみのチャンパ700等と混在して使用さ 50 れる。これらの連続可能装置における水分除去に関する 機構等は単体チャンパに対しても用いることができるこ とはいうまでもない。

【0087】(反応副生成物等堆積防止)本装置においてはプレート進行方向のガスの組成や分圧等の均一性を必ずしも確保する必要はない。したがって、例えばCV Dの場合などは反応必要量のみの原料ガスを添加し、排気側の原料ガス激度をきわめて低いレベルに抑制すると言ったことも可能であるが、一般的にCVDに限らずR I Eでの反応生成物等もチャンパ壁等に堆積してしまう。この堆積物が装置内の発塵源となるなどプロセスに悪影響を与える場合が多い。

【0088】また、最近研究が進められている有機金属ガスを用いたCVD(MO-CVD)等では液ガスの蒸気圧が低いためにガス供給経路を高温に保持しておく必要がある。これに対し、チャンパ壁を好ましくは50℃から250℃程度に昇温しておくと堆積速度や結路を数桁のレベルで低減することが可能であり、チャンパをNF3やリーニングやメンテナンスの頻度を激減することが可能となる。ただしこのようであり、安定なガス供給が可能となる。ただしこのような対策をするしないにかかわらず、チャンパをNF3やH2、特に有機物の場合はO2を添加したプラズマを用いて定期的にクリーニングすることは言うまでもない。なお、クリーニングの際添加されるガスはフロロカーボン・SF6・COxなど各種物質に対し洗浄効果があるものも適宜使用される。

【0089】(連続加工装置によるシステムインテグレーションおよびライン構築) これまでにも述べたように本装置は大気圧近辺での流れ作業生産ラインを実現することができる。この際、PVDおよび違方性エッチング以外の成膜・エッチング・平坦化・洗浄工程を本装置で構成できる。残る主要なプロセスは露光および一部洗浄、イオンインプランテーションである。

【0090】イオンインプランテーションは例えばレーザドーピングなどの技術を用いると本装置と同様の構成で実現できることから、PVDおよび違方性エッチング以外の全ての工程が大気圧力下で実現することができる。すなわちプロセスの8割から9割近くを本装置と同様に結合しラインを構築することが可能となり、これまで実現し得なかった超高速TATコンパクト生産ラインが構築される。特にLCDをはじめとするFPD生産においては異方性エッチングが必要無いことから全工程大気圧生産が可能となり、革新的な生産ラインを構築できる。

【0091】なお、本装置は微細回路加工やマイクロマシニング等の微細加工が目的であり、プレートは、半導体基板であるSi・SiC・ダイアモンド・Geウエハ、GaAs等の化合物半導体ウエハ、高速動作回路に用いられるサファイア基板、液晶等に用いられるガラス

・石英基板、フロロカーボン系・ポリイミド系等の樹脂 基板などでも同様の効果が得られることは言うまでもな

【実施例2】

【0092】本発明における洗浄装置について説明す る。これはドライ洗浄と呼ばれる洗浄技術であるが、本 装置では前述したように従来の数桁以上の洗浄効果と洗 浄速度を得ることが可能である。 いくつかのサブプロセ スにおけるガスの選択とその効果について述べる。

【0093】従来の硫酸過水洗浄に相当するものがプロ セスガスに酸素を含むプラズマプロセスにより実現され る。マイクロ波によって励起生成された高濃度の酸素ラ ジカルがプレート表面に付着した有機物を酸化し、H2 O、COx、NOx、SOx 等に分解し表面より除去す

【0094】また、従来の塩酸過水洗浄に相当するもの がプロセスガスに塩素もしくは臭素等を含むプラズマブ ロセスにより実現される。一般に特に金属の塩化物や臭 化物は蒸気圧が低く、容易に昇華する。したがって、高 密度の塩素ラジカルや臭素ラジカルを形成することでプ レート表面の金属不純物や有機物を酸化した後の無機成 分が除去できる。いずれにせよ、本装置における平坦化 処理は低運動エネルギのラジカルやイオンによる化学的 反応により処理が進行する。なお、同様のプロセスで金 属面の平坦化が可能である。しかしながら、金属面の平 **坦化は高いスループットが要求されるため一般的に原料** ガス濃度や圧力、入射パワー等が洗浄に比べ大きい必要 がある。

【0095】洗浄工程に付随し重要な工程に、自然酸化 膜除去と水素終端処理がある。これはどちらも希フッ酸 30 により行なわれている。ところがこの工程では例えばシ リコン表面とパーティクルのゼータ電位が制御されず前 工程で除去したパーティクルが再付着してしまうという 欠点がある。これに対し、マイクロ波により励起された 高密度水素ラジカルを用いて酸化膜エッチングと水素終 端を行なえばパーティクルが再付着することなく希フッ 酸と同レベルの水素終端面が形成可能である。

【0096】本装置によるブレート洗浄においては、有 機物および無機物の除去は可能である。特に従来装置よ りも洗浄速度が極めて高いため比較的大きな異物にまで 対応できる。しかしながらもう1つの要素であるパーテ イクルの除去に関してはプラズマプロセスだけで対応す るのは難しい。本装置の動作圧力を略々大気圧程度に設 定すれば、従来の洗浄装置との結合が容易に可能であ る。また、公知の少水型洗浄装置などは本装置の搬送系 にそのまま結合する事が可能であるため、本装置内部に 組み込むことにより完全な洗浄工程を実現できる。この ような形式をとれば、真空引きや大気開放・装置間搬送 等の時間を大幅に短縮でき、フットプリントの縮小やプ ロセス時間の短縮が図れる。

【0097】従来ドライ洗浄にプラズマを用いた場合、 髙エネルギイオン衝突による膜へのダメージ発生、ブラ ズマの不均一性に由来する酸化膜絶縁破壊などの問題を 抱えていた。しかしながら本発明の装置において特に高 圧条件下で得られるプラズマのプラズマポテンシャル自 体は極めて低いレベルにあり、これらの諸問題が回避さ れ、理想的なドライ洗浄技術が確立される。

【0098】なお、本発明は、その精神または主要な特 後から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施する ことができる。そのため前述の実施例はあらゆる点で単 なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発 明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであっ て、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、請求項 の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の 範囲内のものである。

【発明の効果】

【0099】本装置を用いることで例えば半導体の微細 回路形成プロセスの殆どを大気圧プロセスにすることが でき、また大口径にわたる加工が可能なことから飛躍的 に生産性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 プロセス空間近傍のプレート進行方向断 面図である。

【図2】 プロセス空間近傍のプレート進行方向垂 直断面図である。

[図3] 圧力制御方式の異なる装置断面図であ る。

[図4] マイクロ波供給部の斜視図である。

分離供給を採用した装置の断面図であ [図5]

[図6] 分離供給時のプロセス空間の概念図であ

る。

[図7] クラスタリングした装置の断面図であ

る。

【図8】 クラスタリングした装置の斜視図であ る。

【図9】

水分除去機構を導入した連続処理装置断 面図である。

[図10] 両面同時加工が可能な装置断面図であ る。

【符号の説明】

100 チャンパ壁

101 プラズマ発生部

102 ブレート (ステージ)

プラズマ励起部 103

104 搬送装置

200 チャンパ側壁

300 ガス導入路(下流側シールガス供給)

301 ガス導入路 (上流側シールガス供給)

400 H面スロットアンテナ

| | •. | |
|------------|-------------|--|
| 401 | スロット | |
| 402 | 均一化線路 | |
| 403 | プラズマ励起部 | |
| 404 | 均一化線路側壁 | |
| 405 | 中心線 | |
| 500 | 供給系 (解離ガス) | |
| 501 | 供給系 (非解離ガス) | |
| | | |



606 解離ガス流 607 非解離ガス流

 \cdot ()

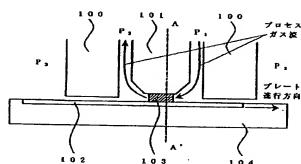
()

700 チャンバ1 701 チャンバ2 チャンパ3 703 補機1 704 補機2 705 補機3 706 隔離壁 707 排気口

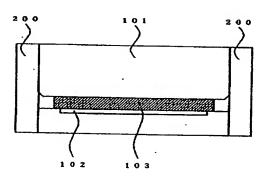
708 排出口 709 プレート進行方向 900 水分除去機構 901 最前部加熱部 902 最後部加熱部 903 連続加熱部

1000 両面同時加工チャンバ

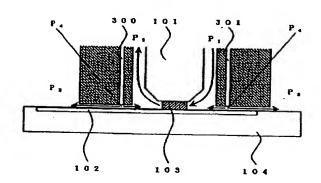


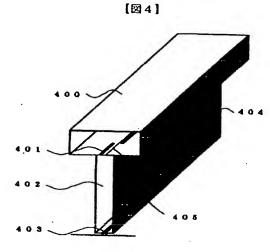


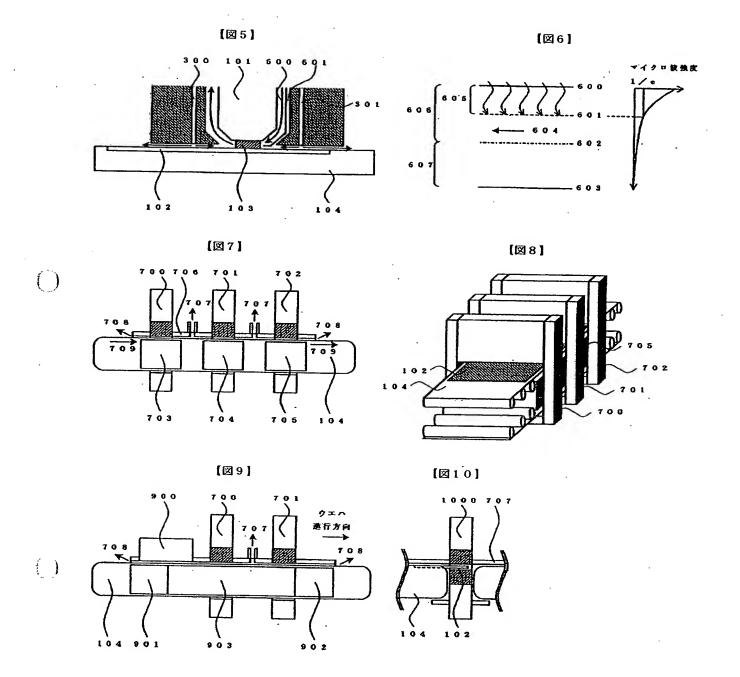
[図2]



[図3]







フロントページの続き

()

Fターム(参考) 4E001 LH00 NA01

5F004 AA01 AA16 BA20 BB11 BB24

BCO4 BCO6 BDO4 CAO2 CAO5

DAOO DAO1 DAO2 DAO3 DA15

DA16 DA17 DA18 DA22 DA23

DA24 DA25 DA26

5F045 AA09 AA13 AC01 AC05 AC11

AC12 AC15 AC16 AC17 AE13

AE15 AE17 AE19 AE21 AE23

AE25 AE29 AF03 AF08 BB02

BB09 DP23 DQ15 EF01 EF17

EHO5 EH10 EM01 HA24 HA25